

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN
Rec'd PTO 15 JUN 2005

(11)Publication number : 10-157299

(43)Date of publication of application : 16.06.1998

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

(21)Application number : 08-322016

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 02.12.1996

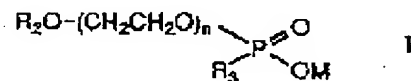
(72)Inventor : AZUMA SHUNSAKU
MITSUO HIROBUMI

(54) THERMAL RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermal recording material having satisfactory image quality by providing uniform coating surface, excellent chemicals resistance, and small sticking to and coverage on a thermal head.

SOLUTION: The thermal recording material comprises a thermal recording layer provided on a support and containing compounds represented by a formula I and formula II. Formula I (where R1 indicates alkyl group, the group having mean number of carbons of 8 of 10 to 30mol%, the group having mean number of carbons of 10 of 3 to 10mol%, and the group having mean number of carbons 13 of 60 to 87mol% in such a manner that total of the groups those of 8 and 13 is 90mol% or more. M indicates alkali metal, ammonium group or alkanoammonium group), Formula II (where R2 indicates 8-20C alkyl group, and n indicates integer of 1 to 15. R3 indicates -OH or -(OCH2CH2)-OH2. M is as described above).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-157299

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int. Cl. ⁶
B41M 5/26

識別記号

F I

B41M 5/18

101

C

101

E

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全18頁)

(21) 出願番号 特願平8-322016

(22) 出願日 平成8年(1996)12月2日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 東 俊作

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 満尾 博文

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

(57) 【要約】

【課題】 塗布面が均一で耐薬品性等に優れ、サーマルヘッドとのステッキング及び被りが少なく、画質が良好な感熱記録材料の提供。

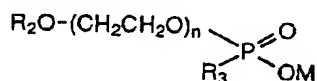
【解決手段】 支持体上に感熱記録層を設けてなり、化1及び化2で表される化合物を含有する感熱記録材料である。

【化1】



R₁ はアルキル基を表し、該アルキル基の平均炭素数が、8のものを10～30モル%、10のものを3～10モル%及び13のものを60～87モル%含有し、かつ、8のものと13のものとを合計90モル%以上含有する。Mはアルカリ金属、アンモニウム基又はアルカーノアンモニウム基を表す。

【化2】



R₂ は炭素数8～20のアルキル基を表す。nは1～1

5の整数を表す。R₃は-OH又は-(OCH₂ C H₂)-OR₁を表す。Mは上述通りである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に感熱記録層を設けてなり、下記一般式(1)で表される化合物及び下記一般式(2)で表される化合物を含有することを特徴とする感熱記録材料。

一般式(1)

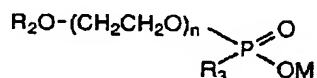
【化1】



一般式(1)において、 R_1 はアルキル基を表し、該アルキル基の平均炭素数が8であるものを10～30モル%、該アルキル基の平均炭素数が10であるものを3～10モル%及び該アルキル基の平均炭素数が13であるものを60～87モル%含有し、かつ該アルキル基の平均炭素数が8であるものと該アルキル基の平均炭素数が13であるものとを合計90モル%以上含有する。 M は、アルカリ金属、アンモニウム基又はアルカーノアンモニウム基を表す。

一般式(2)

【化2】



一般式(2)において、 R_2 は、炭素数8～20のアルキル基を表す。 n は、1～15の整数を表す。 R_3 は、 $-OH$ 又は $-(OCH_2CH_2)_m-OH$ を表す。 M は、アルカリ金属、アンモニウム基又はアルカーノアンモニウム基を表す。

【請求項2】 前記一般式(1)で表される化合物と前記一般式(2)で表される化合物との重量比が、95/5～50/50であり、前記一般式(1)で表される化合物及び前記一般式(2)で表される化合物を0.01～10重量部含有する請求項1に記載の感熱記録材料。

【請求項3】 前記感熱記録層上にさらに保護層を設けてなり、前記感熱記録層及び／又は前記保護層が、前記一般式(1)で表される化合物及び前記一般式(2)で表される化合物を含有する請求項1又は2に記載の感熱記録材料。

【請求項4】 前記保護層が、ビニルアルコールモノマー成分とエチレンモノマー成分との比が80:20～99:1のランダム共重合体であり、かつ鹸化度が85モル%以上であるエチレン変性ポリビニルアルコールを含有する請求項3に記載の感熱記録材料。

【請求項5】 前記感熱記録層が、イエローの色相を示す感熱記録層、マゼンタの色相を示す感熱記録層、及びシアンの色相を示す感熱記録層を有してなる請求項1から4のいずれかに記載の感熱記録材料。

【請求項6】 前記感熱記録層及び／又は前記保護層が、自由落下カーテン塗布法により塗設される請求項1から5のいずれかに記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は感熱記録材料に関し、更に詳しくは、塗布面が均一であり、耐薬品性等に優れ、サーマルヘッドとのスティッキング及び剥りが少なく、画質が良好な感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 感熱記録材料は、安価であり、その記録機器はファクシミリや各種プリンター等のようにコンパクトでかつ保守も容易であるため、広い分野で使用されてきている。ところで、感熱記録材料は、一般に耐水性、耐薬品性、耐可塑剤性等に劣っているため、例えば、発色画像に水、油、プラスチックに含まれている可塑剤等と接触すると、画像濃度が著しく低下してしまう欠点がある。

【0003】 このような欠点を解消するため、感熱記録材料における感熱記録層上に、水溶性樹脂等による保護層を設けることが提案されている。しかし、保護層形成用の塗布液は、前記感熱記録層との親和性が必ずしも十分ではないため、該塗布液を前記感熱記録層上に単に塗布しても、塗布面の性状が悪く、その結果として、サーマルヘッドとのスティッキングや剥りを生ずるという問題がある。

【0004】 そこで、前記塗布液中に湿潤剤を添加することが、特開昭58-122892号公報、特開昭60-46295号公報等に提案されている。しかし、これらの場合でも、依然として、保護層形成用の塗布液と前記感熱記録層との親和性は不十分であり、剥りが生ずるという問題は解消されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、塗布面が均一であり、耐薬品性等に優れ、サーマルヘッドとのスティッキング及び剥りが少なく、画質が良好な感熱記録材料を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 前記本発明の目的は、以下の手段により解決された。即ち、

(1) 支持体上に感熱記録層を設けてなり、下記一般式(1)で表される化合物及び下記一般式(2)で表される化合物を含有することを特徴とする感熱記録材料である。

一般式(1)

【0007】

【化3】



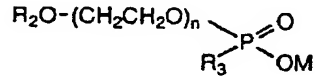
【0008】 一般式(1)において、 R_1 はアルキル基を表し、該アルキル基の平均炭素数が8であるものを10～30モル%、該アルキル基の平均炭素数が10であるものを3～10モル%及び該アルキル基の平均炭素数

が13であるものを60～87モル%含有し、かつ該アルキル基の平均炭素数が8であるものと該アルキル基の平均炭素数が13であるものとを合計90モル%以上含有する。Mは、アルカリ金属、アンモニウム基又はアルカーノアンモニウム基を表す。

一般式(2)

【0009】

【化4】



【0010】一般式(2)において、R₁は、炭素数8～20のアルキル基を表す。nは、1～15の整数を表す。R₂は、-OH又は-(OCH₂CH₂)_n-OR₁を表す。Mは、アルカリ金属、アンモニウム基又はアルカーノアンモニウム基を表す。

【0011】(2) 前記一般式(1)で表される化合物と前記一般式(2)で表される化合物との重量比が、95/5～50/50であり、前記一般式(1)で表される化合物及び前記一般式(2)で表される化合物を0.01～10重量部含有する前記(1)に記載の感熱記録材料である。

【0012】(3) 前記感熱記録層上にさらに保護層を設けてなり、前記感熱記録層及び／又は前記保護層が、前記一般式(1)で表される化合物及び前記一般式(2)で表される化合物を含有する前記(1)又は(2)に記載の感熱記録材料である。

【0013】(4) 前記保護層が、ビニルアルコールモノマー成分とエチレンモノマー成分との比が80:20～99:1のランダム共重合体であり、かつ酸化度が85モル%以上であるエチレン変性ポリビニルアルコールを含有する前記(3)に記載の感熱記録材料である。

【0014】(5) 前記感熱記録層が、イエローの色相を示す感熱記録層、マゼンタの色相を示す感熱記録層、及びシアンの色相を示す感熱記録層を有してなる前記(1)から(4)のいずれかに記載の感熱記録材料である。

【0015】(6) 前記感熱記録層及び／又は前記保護層が、自由落下カーテン塗布法により塗設される前記(1)から(5)のいずれかに記載の感熱記録材料である。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の感熱記録材料について詳細に説明する。本発明の感熱記録材料は、支持体上に感熱記録層が設けられてなり、さらに必要に応じて、前記感熱記録層上に保護層が設けられてなり、前記一般式(1)で表される化合物及び一般式(2)で表される化合物を含有する。なお、本発明の感熱記録材料においては、前記本発明の目的を阻害しない限り、これらの層以外の層が更に設けられていてもよい。

【0017】以下に、前記一般式(1)で表される化合物及び一般式(2)で表される化合物について説明する。前記一般式(1)において、R₁は直鎖状又は分枝状アルキル基を表し、該アルキル基の平均炭素数が8であるものを10～30モル%、該アルキル基の平均炭素数が10であるものを3～10モル%及び該アルキル基の平均炭素数が13であるものを60～87モル%含有し、かつ該アルキル基の平均炭素数が8であるものと該アルキル基の平均炭素数が13であるものとを合計90モル%以上(少なくとも90モル%)含有する。また、Mは、Na、K等のアルカリ金属、アンモニウム基又はアルカーノアンモニウム基を表す。

【0018】前記一般式(2)において、R₁は、炭素数8～20の直鎖状又は分枝状アルキル基を表す。また、nは、1～15の整数を表し、2～10が好ましく、3～6がより好ましい。R₂は、-OH又は-(OCH₂CH₂)_n-OR₁を表し、R₁は前記の通りである。Mは、Na、K等のアルカリ金属、アンモニウム基又はアルカーノアンモニウム基を表す。

【0019】本発明においては、前記一般式(1)で表される化合物として、1種の化合物からなるものを用いてもよいし、2種以上の化合物からなる混合物を用いてもよい。また、前記一般式(2)で表される化合物についても同様であるが、本発明においては、前記一般式(2)で表される化合物として、リン酸モノエステルとリン酸ジエステルとを含む混合物を好適に用いることができる。本発明において、前記一般式(1)で表される化合物及び前記一般式(2)で表される化合物は、適宜調製してもよいし、あるいは市販品を用いてもよい。

【0020】前記一般式(1)で表される化合物及び前記一般式(2)で表される化合物は、界面活性剤であり、感熱記録材料における塗布層用の塗布液に添加される。これらは、前記塗布液中に少量の添加されただけでも効果的であり、前記塗布液の表面張力を低下させ、塗布時にはじき現象の発生を防止できる。これらは、感熱記録層用の塗布液及び／又は保護層用の塗布液に添加されるのが好ましい。この場合、該感熱記録材料における感熱記録層及び／又は保護層が、前記一般式(1)で表される化合物及び前記一般式(2)で表される化合物を含有する。

【0021】本発明の感熱記録材料における、前記一般式(1)で表される化合物と、前記一般式(2)で表される化合物との重量比(一般式(1)で表される化合物／一般式(2)で表される化合物)としては、95/5～50/50であり、90/10～55/45が好ましい。前記重量比において、前記一般式(1)で表される化合物の割合が95を越えると、前記一般式(1)で表される化合物の安定性やpH緩衝性が十分でないことがあり、前記一般式(1)で表される化合物の割合が50未満であると前記塗布液の塗布時にはじき現象が生ずる

ことがある点で好ましくない。

【0022】本発明の感熱記録材料における、前記一般式(1)で表される化合物及び前記一般式(2)で表される化合物の含有量としては、塗布層における固形分の全重量に対し、0.01~10重量部であり、1~8重量部が好ましい。前記含有量が、0.01重量部未満であると、添加効果が不十分になり、均一な塗膜形成が困難になり、その結果、印字品質の劣化、スティッキングの改善が図れないことがあり、10重量部を越えると、塗布液の泡立ちが大きくなり、やはり均一な塗膜形成が困難になることがある点で好ましくない。

【0023】＜支持体＞本発明の感熱記録材料に使用できる支持体としては、例えば、酸性紙、中性紙、コート紙、プラスチックフィルムラミネート紙、合成紙、プラスチックフィルムなどが挙げられる。本発明においては、前記支持体上に、それ自体公知の下塗り層を設けてもよく、この場合、下塗り層は前記保護層と同様にして設けることができる。

【0024】本発明においては、前記支持体における、カールバランスを補正するため、あるいは、裏面からの耐薬品性を向上させる目的で、前記支持体上にバックコート層を設けてもよく、また、裏面に接着剤層を介して剥離紙を組み合わせるラベルの形態にしてもよい。前記バックコート層は、前記保護層と同様にして設けることができる。

【0025】＜感熱記録層＞本発明の感熱記録材料における感熱記録層としては、熱によって発色を示す機能を有する限り特に制限はなく、発色剤と、該発色剤と接触して呈色する顕色剤とを少なくとも含有する感熱記録層が挙げられる。前記発色剤と前記顕色剤との組合せとしては、電子供与性染料前駆体（発色剤）と電子受容性物質（顕色剤）との組合せ、ジアゾ化合物（発色剤）とカップリング剤（顕色剤）との組合せ、などが挙げられる。

【0026】－電子供与性染料前駆体－
前記電子供与性染料前駆体としては、例えば、トリフェニルメタンフタリド、インドリルフタリド等のフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロジピラン系化合物、ピリジン系化合物、ピラジン系化合物、フルオレン系化合物など各種の電子供与性無色染料化合物が挙げられる。

【0027】前記フタリド系化合物の具体例としては、米国再発行特許明細書第23,024号、米国特許明細書第3,491,111号、同第3,491,112号、同第3,491,116号、同第3,509,174号等に記載されたものが挙げられる。

【0028】前記フルオラン系化合物の具体例としては、例えば、米国特許明細書第3,624,107号、

同第3,627,787号、同第3,641,011号、同第3,462,828号、同第3,681,390号、同第3,920,510号、同第3,959,571号等に記載されたものが挙げられる。

【0029】前記スピロジピラン系化合物の具体例としては、例えば、米国特許明細書第3,971,808号等に記載されたものが挙げられる。

【0030】前記ピリジン系化合物及びピラジン系化合物の具体例としては、例えば、米国特許明細書第3,775,424号、同第3,853,869号、同第4,246,318号に記載されたものが挙げられる。

【0031】前記フルオレン系化合物の具体例としては、例えば、特開昭63-94878号公報等に記載されたものが挙げられる。

【0032】前記電子供与性染料前駆体の塗布量としては、特に制限はないが、通常0.1~2.0g/m²であり、0.2~1.5g/m²が好ましい。前記塗布量が、0.1g/m²未満であると感度が低下し、2.0g/m²を越えるとスティッキング、ヘッド汚れ等が発生することがある。

【0033】－電子受容性物質－
前記電子受容性物質としては、従来から公知のフェノール誘導体、サリチル酸誘導体、芳香族カルボン酸の金属塩、酸性白土、ベントナイト、ノボラック樹脂、金属処理ノボラック樹脂、金属錯体等の化合物などが挙げられる。これらの例としては、特公昭40-9309号公報、同45-14039号公報、特開昭562-140483号公報、同48-51510号公報、同57-210886号公報、同58-87089号公報、同59-11286号公報、同60-76795号公報、同61-95988号公報等に記載されたものが挙げられる。

【0034】これらの具体例としては、4-*t*-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、2,2'-ジヒドロキシビフェニル、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、4,4'-*sec*-ブチリデンジフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4-ヒドロキシフェニル-3',4'-ジメチルフエニルスルホン、4-(4-イソプロポキシフェニルスルホニル)フェノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルサルファイド、1,4-ビス-(4'-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1,3-ビス-(4'-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、4,4'-チオビス(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル、3,5-ジ-*t*-ブチルサリチル酸、3-フェニル-5-(α , α -ジメチルベンジル)サリチル酸、3-*tert*-ブチルサリチル酸、3-フェニル-5-*tert*-ブチルサリチル酸、3-メチル-5- α -メチルベンジルサリチル酸、3-メチ

ル-5-クミルサリチル酸、3, 5-ジ-*t*-オクチルサリチル酸、3, 5-ビス(α -メチルベンジル)サリチル酸、3-クミル-5-フェニルサリチル酸、5-*n*-オクタデシルサリチル酸、4-ペンタデシルサリチル酸、3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)サリチル酸、3, 5-ビス-*t*-オクチルサリチル酸、4- β -ドデシルオキシエトキシサリチル酸、4-メトキシ-6-ドデシルオキシサリチル酸、4- β -フェノキシエトキシサリチル酸、4- β -*p*-エチルフェノキシエトキシサリチル酸、4- β -*p*-メトキシフェノキシエトキシサリチル酸等及びこれらの金属塩等が挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0035】前記電子受容性物質の使用量としては、前記電子供与性染料前駆体の50~800重量%が好ましく、100~500重量%がより好ましい。前記使用量が、800重量%を越えても電子受容性物質を多量に添加することに見合う効果が得られず、50重量%未満であると発色が不十分になることがあり、いずれも好ましくない。

【0036】-ジアゾ化合物-

前記ジアゾ化合物としては、発色反応前に特定の波長の光を受けると分解する光分解性ジアゾ化合物が使用される。本発明において、前記光分解性ジアゾ化合物とは、主に芳香族ジアゾ化合物を意味し、さらに具体的には、芳香族ジアゾニウム塩、ジアソスルホネート化合物、ジアゾアミノ化合物を意味する。普通、ジアゾ化合物の光分解波長は、その吸収極大波長であるといわれている。又、ジアゾ化合物の吸収極大波長は、その化学構造に応じて、200~700nm位まで変化することが知られている(「感光性ジアゾニウム塩の光分解と化学構造」角田隆弘、山岡亜夫著 日本写真学会誌29(4)197~205頁(1965))。即ち、ジアゾ化合物を光分解性化合物として用いると、その化学構造に応じた特定の波長の光で分解する。又、ジアゾ化合物の化学構造を変えることにより、同じカプラーとカップリング反応した場合であっても反応後の色素の色相を変化させることができる。

【0037】本発明で使用されるジアゾ化合物の具体例としては、特開昭60-184880号公報、同61-172789号公報、特開平2-147285号公報、特願平5-297024号公報、同5-122865号公報、同5-278608号公報等に記載された化合物が好適に挙げられる。

【0038】その具体例としては、1-ジアゾ-4-ジメチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-*N*-メチル-*N*-*n*-ドデシルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-*N*-エチル-*N*-*n*-ドデシルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-モルホリノベンゼン、1-ジアゾ-4-メチルベンジルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-*N*-エチル

-*N*-(2-ヒドロキシエチル)アミノベンゼン、1-ジアゾ-2-メトキシ-4-ジエチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-2-*n*-ブトキシ-4-ジ-*n*-ブチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-2-*n*-ヘキシルオキシ-4-ジ-*n*-ヘキシルアミノベンゼン、1-ジアゾ-2-*n*-オクチルオキシ-4-ジ-*n*-オクチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-2-*n*-ヘキシルオキシ-4-ビス(2-シアノエチルアミノ)ベンゼン、1-ジアゾ-2-*n*-ヘキシルオキシ-4-*N*-*n*-ヘキシル-*N*-(1-メチル-2-*p*-メトキシフェノキシエチルアミノ)ベンゼン、1-ジアゾ-5-ブトキシ-2-クロル-4-ジメチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-5-メトキシ-2-クロル-4-ピペラジノベンゼン、1-ジアゾ-4-モルホリノ-2, 5-ジブトキシベンゼン、1-ジアゾ-4-ピロリジノ-3-メトキシベンゼン、1-ジアゾ-4-(2-エチルヘキサノイルピペリジノ)-2, 5-ジブトキシベンゼン、1-ジアゾ-4- $\{\alpha$ -(2, 4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブチリルピペリジノ}ベンゼン、1-ジアゾ-2-*N*, *N*-ジエチルカルバモイル-5-エトキシ-4-ジエチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-2-*p*-トリルチオ-5-フェノキシ-4-ジエチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-4'-メトキシスチルベン、1-ジアゾ-4-*p*-トリルチオ-2, 5-ジエトキシベンゼン、1-ジアゾ-4-*p*-トリルチオ-2, 5-ジ-*n*-ブトキシベンゼン、1-ジアゾ-4-(*p*-クロロフェニルチオ)-2, 5-ジ-*n*-ブトキシベンゼン、1-ジアゾ-4-(*p*-クロロフェニルチオ)-2, 5-ジ-*n*-ブトキシベンゼン、1-ジアゾ-4-(*p*-クロロフェニルチオ)-2, 5-ジ-*n*-ベンチルオキシベンゼン、1-ジアゾ-4-(4-メトキシフェニルチオ)-2, 5-ジエトキシベンゼン、1-ジアゾ-4-(*N*, *N*-ジオクチルアミノカルボニル)ベンゼン、1-ジアゾ-4-(4-*t*-オクチルフェノキシ)ベンゼン、1-ジアゾ-4-(4-メトキシベンズアミド)-2, 5-ジエトキシベンゼンなどが挙げられる。

【0039】前記ジアゾ化合物とジアゾニウム塩を形成する酸の具体例としては、例えば、炭素数1から9までのポリフルオロアルキルカルボン酸、炭素数1から9までのポリフルオロアルキルスルホン酸、四フッ化ホウ素、テトラフェニルホウ素、ヘキサフルオロリン酸、芳香族カルボン酸、芳香族スルホン酸などが挙げられる。なお、本発明においては、塩化亜鉛、塩化カドミウム、塩化スズなどを用いて錯化合物を形成させて前記ジアゾ化合物の安定化を行うこともできる。前記ジアゾ化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記ジアゾ化合物の塗布量としては、0.05~5.0g/m²が好ましい。

【0040】-カプラー-

本発明で使用できるカプラーとしては、例えば、特開平

1-67379号公報、同2-54250号公報、同4-53794号公報、特願平6-18669号公報、同6-18670号公報などに記載されたものが好ましい。前記カプラーとしては、塩基性雰囲気でジアゾ化合物とカップリングして色素を形成するものであれば特に制限はなく、いずれの化合物も可能である。例えば、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体などが挙げられる。

【0041】具体的には、レゾルシン、フロログルシン、2,3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モリホリノプロピルアミド、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシ-6-スルホニルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モリホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、5,5-ジメチル-1,3-シクロヘキサジオン、1,3-シクロペンタンジオン、5-(2-n-テトラデシルオキシフェニル)-1,3-シクロヘキサジオン、5-フェニル-4-メトキシカルボニル-1,3-シクロヘキサジオン、5-(2,5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)-1,3-シクロヘキサジオン、1,3-ジシクロヘキシルバルビツール酸、1,3-ジ-n-ドデシルバルビツール酸、1-n-オクチル-3-n-オクタデシルバルビツール酸、1-フェニル-3-(2,5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)バルビツール酸、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、6-ヒドロキシ-4-メチル-3-シアノ-1-(2-エチルヘキシル)2-ピリドン、2-[3-{ α -(2,4-ジ-t-アミルフェノキシ)ブタンアミド}ベンズアミド]フェノール、2,4-ビス-(ベンゾイルアセトアミノ)トルエン、1,3-ビス-(ピバロイルアセトアミノメチル)ベンゼン、ベンゾイルアセトニトリル、テノイルアセトニトリル、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、ピバロイルアセトアニリド、2,5-ジ-n-ヘプチルオキシ-1-アセトアセトアミドベンゼン、2,5-ジ-n-ブトキシ-1-ピバロイルアセトアミドベンゼン、2-クロロ-5-(N-n-ブチルスルファモイル)-1-ピバロイルアセトアミドベンゼン、2',5'-ジ-n-ヘプチルオキシベンズアミド、1-(4-n-オクチルオキシフェニル)-3-t-ブチル-5-アミノピラゾールなどが挙げられる。

【0042】前記カプラーは、塩基性物質、その他の発色助剤等と共に、サンドミル等により水溶性高分子と共に固体分散して用いても、適当な乳化助剤と共に乳化物にして用いてもよい。その場合の好ましい水溶性高分子

としては、マイクロカプセルを調製する時に用いられる水溶性高分子が挙げられる(例えば、特開昭59-190886号公報参照)。水溶性高分子溶液に対してカプラー、塩基性物質、発色助剤はそれぞれ5~40重量%になるように投入される。分散又は乳化された粒子サイズは、10 μ m以下になることが好ましい。

【0043】前記ジアゾ化合物及び前記カプラーは、加熱によって互いに接触、反応して発色する熱現像型であるのが好ましく、本発明においては、熱現像時に系を塩基性にし、カップリング反応を促進する目的で有機の塩基性物質を加えることができる。

【0044】前記塩基性物質は、特願昭63-23490号明細書、特開平1-63187号公報などに記載されている。前記塩基性物質としては、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、フォルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の含窒素化合物が挙げられる。具体的には、N,N'-ビス(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N,N'-ビス[3-(p-メチルフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N,N'-ビス[3-(p-メトキシフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N,N'-ビス(3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N,N'-ビス[3-(β -ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N-3-(β -ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル-N'-メチルピペラジン、1,4-ビス{[3-(N-メチルピペラジノ)-2-ヒドロキシ]プロピルオキシ}ベンゼンなどのピペラジン類、N-[3-(β -ナフトキシ)-2-ヒドロキシ]プロピルモルホリン、1,4-ビス{[3-(モルホリノ-2-ヒドロキシ)プロピルオキシ]ベンゼン、1,3-ビス{[3-(モルホリノ-2-ヒドロキシ)プロピルオキシ]ベンゼンなどのモルホリン類、N-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペリジン、N-ドデシルピペリジンなどのピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン等のグアニジン類などが好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0045】前記カプラーの使用量としては、前記ジアゾ化合物1重量部に対し、0.1~30重量部が好ましく、前記塩基性物質の使用量としては、前記ジアゾ化合物1重量部に対し、0.1~30重量部が好ましい。

【0046】なお、本発明においては、前記電子供与性染料前駆体、前記電子受容性物質、前記ジアゾ化合物、前記カプラー、前記塩基性物質等は、固体分散、乳化分散、ポリマー分散、ラテックス分散、マイクロカプセル化のいずれの方法によっても使用することができる。前記固体分散、乳化分散、ポリマー分散、ラテックス分散、マイクロカプセル化は、公知の方法で行うことがで

きる。

【0047】これらの中でも、保存性の観点からはマイクロカプセル化が好ましく、特に、前記電子供与性染料前駆体と前記電子受容性物質との反応を利用した発色系では前記電子供与性染料前駆体をマイクロカプセル化して使用するのが好ましく、また、前記ジアゾ化合物と前記カプラーとの反応を利用した発色系では前記ジアゾ化合物をマイクロカプセル化して使用するのが好ましい。

【0048】前記マイクロカプセルとしては、常圧で40～95℃の沸点をもつ非水溶媒に前記電子供与性無色染料化合物等の内包物及び互いに反応して高分子物質を生成する同種又は異種の化合物を溶解した溶液を、親水性保護コロイド溶液中に乳化分散後、反応容器を減圧にしなが系を昇温して溶媒を留去しつつ油滴表面に壁形成物質を移動させ、かつ油滴表面で重付加及び重縮合により製造された実質的に溶媒を含まないマイクロカプセルであることが良好なシェルフライフを得る点からみて好ましい。

【0049】前記オイルは、前記電子供与性染料前駆体等を溶解させる非水溶媒であり、ハロゲン化炭化水素、脂肪酸エステル、ケトン類、及びエーテル類から選択される少なくとも1種であることが好ましい。前記オイルとしては、高沸点オイル及び／又は低沸点オイルを使用できる。

【0050】前記高沸点オイルの具体例としては、アルキルピフェニル、アルキルナフタレン、アルキルジフェニルエタン、アルキルジフェニルメタン、塩素化パラフィン、トリクレジルホスフェート、マレイン酸エステル類、アジピン酸エステル類などが好適に挙げられる。

【0051】前記低沸点オイルの具体例としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン、アセトンなどが好適に挙げられる。これらのオイルは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、相溶性に問題がない限り、前記高沸点オイルと前記低沸点オイルとを混合して併用してもよい。

【0052】前記マイクロカプセルの壁を形成する高分子物質としては、ポリウレタン及びポリウレアから選択される少なくとも1種により形成されるものであることが好ましい。これらの高分子物質は、それぞれ相当するモノマーとして芳香族又は脂肪族イソシアネート化合物から製造される。前記マイクロカプセルは、相当するモノマーを重合することにより得ることができるが、その際のモノマーの使用量としては、該マイクロカプセルの平均粒径が0.3～12μmに、壁厚が0.01～0.3μmにそれぞれなるように決定される。

【0053】—添加剤—

なお、感熱記録層には、感熱記録材料の用途、目的等に応じて、適宜選択した各種添加剤を使用することができ

る。前記添加剤としては、例えば、それ自体公知の、熱可融性物質、紫外線吸収剤、顔料、増感剤、ワックス、帯電防止剤、消泡剤、導電剤、蛍光染料、界面活性剤、紫外線吸収剤プリカーサーなどが挙げられる。

【0054】前記熱可融性物質は、感熱記録材料の熱応答性を改良する目的で前記感熱記録層中に添加される。前記熱可融性物質は、公知のものを使用でき、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記熱可融性物質の使用量としては、前記電子受容性物質に対して、10～500重量%が好ましく、50～300重量%がより好ましい。前記使用量が、10重量%未満であると効果が不十分であり、500重量%を越えてもそれに見合い効果が得られない。

【0055】前記紫外線吸収剤は、光に対する安定性を改良する目的で前記感熱記録層中に添加される。前記紫外線吸収剤としては、例えば、桂皮酸誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾリルフェノール誘導体などが挙げられる。より具体的には、 α -シアノ- β -フェニル桂皮酸ブチル、 o -ベンゾトリアゾールフェノール、 o -ベンゾトリアゾール- p -クロロフェノール、 o -ベンゾトリアゾール-2,4-ジ- t -ブチルフェノール、 o -ベンゾトリアゾール-2,4-ジ- t -オクチルフェノールなどが挙げられる。ヒンダートフェノール化合物としては、少なくとも2位又は6位のうち1ヶ以上が分枝状アルキル基で置換されたフェノール誘導体が好ましい。これら紫外線吸収剤は、固体分散、乳化分散又はマイクロカプセル化して用いることができる。前記紫外線吸収剤の塗布量としては、0.05～2.0g/m²が好ましく、0.1～1.0g/m²が特に好ましい。

【0056】前記顔料としては、有機、無機を問わず公知のものが挙げられる。前記顔料の具体例としては、カオリン、焼成カオリン、タルク、ロウ石、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、リトボン、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、焼成石コウ、シリカ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、マイカ、マイクロバルーン、尿素-ホルマリンフィラー、ポリエステルパーティクル、セルロースフィラーなどが挙げられる。

【0057】前記増感剤は、熱応答性を改良する目的で前記感熱記録層に添加される。前記増感剤としては、例えば、芳香族エーテル、チオエーテル、エステル及び又は脂肪族アミド又はウレイドなどが挙げられる。具体的には、特開昭58-57989号公報、同58-87094号公報、同61-58789号公報、同62-109681号公報、同62-132674号公報、同63-151478号公報、同63-235961号公報などに記載されたものが挙げられる。前記増感剤の使用量としては、1～10g/m²が好ましく、2～4g/m

¹ がより好ましい。

【0058】—バインダー—

前記感熱記録層に使用されるバインダーとしては、例えば、それ自体公知の水溶性高分子化合物やラテックス類などが挙げられる。

【0059】前記水溶性高分子化合物としては、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、デンプン類、ゼラチン、アラビアゴム、カゼイン、スチレン—無水マレイン酸共重合体加水分解物、エチレン—無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミドなど及びこれらの変成物等が挙げられる。

【0060】前記ラテックス類としては、例えば、スチレン—ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル—ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル—ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョンなどが挙げられる。これらのバインダーの使用量としては、0.4～5 g/m² が好ましく、0.8～1.6 g/m² がより好ましい。

【0061】—多色の感熱記録材料—

多色の感熱記録材料（感光感熱記録材料）については、その詳細が、例えば、特開平 4-135787 号公報、同 4-144784 号公報、同 4-144785 号公報、同 4-194842 号公報、同 4-247447 号公報、同 4-247448 号公報、同 4-340540 号公報、同 4-340541 号、同 5-34860 号等に記載されている。

【0062】単色の感熱記録材料の場合、前記感熱記録層は、通常、単層構造であるが、多色の感熱記録材料の場合には、前記感熱記録層は、通常、異なる発色色相を呈する複数の感熱記録層が積層された多層構造である。前記多色の感熱記録材料においては、例えば、光分解波長が異なる、又は光分解速度が異なる、ジアゾ化合物を異なる層に用いることができ、その場合における層構成としては、特に限定されるものではないが、例えば、特に感光波長が異なる 2 種のジアゾニウム塩化合物と、それぞれのジアゾニウム塩化合物と熱時反応して異なった色相に発色するカプラーとを組合せた感熱記録層 2 層

（B 層、C 層）と、前記電子供与性無色染料と前記電子受容性物質とを組合せた感熱記録層（A 層）とを積層した層構成などが挙げられる。即ち、支持体上に、前記電子供与性無色染料と前記電子受容性物質を含む第 1 の感熱記録層（A 層）、極大吸収波長 360 nm±20 nm であるジアゾニウム塩化合物と、該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーとを含有する第 2 の感熱記録層（B 層）、極大吸収波長 400±20 nm であるジアゾニウム塩化合物と、該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーとを含有する第 3 の感熱記録層（C 層）とする層構成である。この層構成において、各感熱記録層の発色色相を減色混合における 3

原色、即ちイエロー、マゼンタ及びシアンとなるように選択しておけば、フルカラーの画像記録が可能となる。

【0063】この多色の感熱記録材料の記録方法としては、まず、第 3 の感熱記録層（C 層）を加熱し、該 C 層に含まれるジアゾニウム塩とカプラーとを発色させる。次に、400±20 nm の光を照射して C 層中に含まれている未反応のジアゾニウム塩化合物を分解させた後、第 2 の感熱記録層（B 層）が発色するのに十分な熱を与え、該 B 層に含まれているジアゾニウム塩化合物とカプラーとを発色させる。このとき、C 層も同時に強く加熱されるが、既にジアゾニウム塩化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。さらに、360±20 nm の光を照射して B 層に含まれているジアゾニウム塩化合物を分解して、最後に第 1 の感熱記録層（A 層）が発色する十分な熱を与えて発色させる。このとき、C 層、B 層の感熱記録層も同時に強く加熱されるが、既にジアゾニウム塩化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。

【0064】なお、多色の感熱記録材料を設計する場合には、多層の感熱記録層相互の混色を防ぐため、中間層を設けることができる。この中間層は、ゼラチン、フタル化ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの水溶性高分子化合物で形成され、適宜、上述の各種添加剤等を含んでいてもよい。前記水溶性高分子化合物の塗布量としては、2～10 g/m² が好ましく、4～5 g/m² がより好ましい。また、中間層の膜厚としては、0.5～10 μm が好ましい。

【0065】前記感熱記録層は、感熱記録層用の塗布液を支持体上に塗布し、乾燥等することにより形成することができる。前記感熱記録層用の塗布液は、前記一般式（1）で表される化合物及び前記一般式（2）で表される化合物、前記発色剤及び顕色剤、前記バインダー、前記添加剤等を適宜混合、攪拌、分散等することにより調製される。本発明においては、その際、ミキサー、ディソルバー、アトライター、サンドミル等の公知の装置を用いることができる。

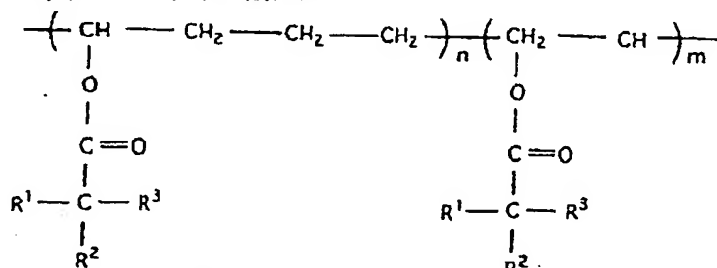
【0066】前記感熱記録層用の塗布液の塗布は、例えば、バーコーター法、エアナイフコーター法、ブレードコーター法、グラビヤコーター法、スプレーコーター法、ディップコーター法、カーテンコーター法等の方法に従って行うことができる。これらの中でも、本発明においては、カーテンコーター法が好ましく、自由落下カーテン膜を形成して、前記感熱記録層用の塗布液を、塗布する対象である、走行する支持体に衝突させる自由落下カーテン塗布法が特に好ましい。この自由落下カーテン塗布法によると、塗布面に泡等が生ずることなく、均一で良好な塗布面性状が得られる点で好ましい。

【0067】なお、前記塗布を 1 回のみ行うと前記感熱記録層は単層に形成され、前記塗布を複数回行うと前記感熱記録層は多層に形成される。前記感熱記録層を多層

に形成する場合、複数の感熱記録層を同時に塗布・形成してもよいし、前記塗布、乾燥を繰り返すことにより感熱記録層を順次積層形成してもよい。

【0068】前記感熱記録層用の塗布液の塗布量としては、 $2 \sim 7 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $2.5 \sim 6 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0069】＜保護層＞本発明の感熱記録材料には、必要に応じて前記感熱記録層の表面に保護層を設けることができる。前記保護層は、例えば、ポリビニルアルコール、エチレン変性ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン-マレイン酸共重合体ハーフエステル加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダなどの水溶性高分子化合物、及び、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル



【0073】一般式(3)中、 R^1 は、水素原子又は炭化水素基を表す。 R^2 及び R^3 は、それぞれ炭化水素基を表す。なお、 R^2 及び R^3 、並びに、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、互いに環を形成して環状の炭化水素基となってもよい。

【0074】このようなビニルエステル単位としては、例えば、ビバリン酸ビニル、ジメチルエチル酢酸ビニル、ジメチルプロピル酢酸ビニル、ジエチルメチル酢酸ビニル、トリエチル酢酸ビニル、トリプロピル酢酸ビニル、パーサチック酸ビニル等のトリアルキル酢酸ビニル、ジメチル酢酸ビニル、ジエチル酢酸ビニル等のジアルキル酢酸ビニル、メチルシクロヘキシル酢酸ビニル、1-ノルボルナンカルボン酸ビニル、3-ノルアダマンタンカルボン酸ビニル等のシクロアルキル等の各単位を挙げられる。これらのビニルエステル単位を有する重合体の中でも、特に高重合度ポリマーを得やすく、かつ酸化反応が容易なビバリン酸ビニルやパーサチック酸ビニル単位を有する重合体が好ましい。

【0075】本発明においては、前記エチレン変性ポリビニルアルコールの中でも、特にポリビニルアルコール

ーブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン、ポリウレタン等のラテックス類や、合成樹脂エマルジョンなどをバインダー成分として用いて形成される。

【0070】本発明においては、前記保護層が、前記エチレン変性ポリビニルアルコールをバインダー成分として用いて形成されるのが特に好ましく、具体的には、下記一般式(3)で表されるビニルエステル単位を有するランダム共重合体を酸化することによって得られるエチレン変性ポリビニルアルコールを用いて形成されるのが好ましい。

【0071】なお、前記保護層が、前記エチレン変性ポリビニルアルコールをバインダー成分として用いて形成される場合、前記保護層は、バインダー成分として、前記エチレン変性ポリビニルアルコールの外に、必要に応じて上述の他のバインダー成分を併用してもよい。ただし、水溶性高分子の併用は耐水性の低下を生じる可能性があり、併用する量や種類については注意が必要となる。

一般式(3)

【0072】

【化5】

のポリビニルアルコールモノマー成分とエチレンモノマーとの比で80:20~99:1のランダム重合体であり、かつ酸化度が85%以上であるエチレン変性ポリビニルアルコールが好ましい。

【0076】エチレン変性ポリビニルアルコールの場合、水溶性を有し、かつ十分な耐水性を有するためには、エチレン変性率が20モル%（即ち、ポリビニルアルコールモノマー成分とエチレンモノマーとの比で80:20）~1モル%（ポリビニルアルコールモノマー成分とエチレンモノマーとの比で99:1）が好ましく、より好ましくは、エチレン変性率は5~10モル%である。

【0077】エチレン未変性のポリビニルアルコールの場合、十分な耐水性を及び耐薬品性が得られないことがあり、エチレン変性率が20モル%を超えると、水に対する溶解性が低下することがある。

【0078】なお、前記エチレン変性ポリビニルアルコールは、その特性及び塗液安定性に悪影響を及ぼさない範囲で他の官能基でさらに変性されていてもよい。前記他の官能基の具体例としては、カルボキシル基、末端ア

ルキル基、アミノ基、スルホン酸基、末端チオール基、シラノール基、アミド基などが挙げられる。前記エチレン変性ポリビニルアルコールに溶解性を付与する観点からは、これらの中でもカルボキシ基変性、アミノ基変性スルホン酸基等が有効である。

【0079】なお、前記保護層を形成するのに、水溶性高分子化合物を使用する場合には、前記水溶性高分子化合物を架橋してより一層保存安定性を向上させることもできる。その場合には、架橋剤及びその架橋反応を促進する触媒の使用が有効であり、そのような架橋剤としては、エポキシ化合物、ブロックダイソシアネート、ビニルスルホン化合物、アルデヒド化合物、メチロール化合物、ほう酸、カルボン酸無水物、シラン化合物、キレート化合物、ハロゲン化合物などが挙げられるが、塗工液のpHを6.0～7.5に調整できるものが好ましい。触媒も酸及び金属塩等公知のものが使用できるが、同様に塗工液のpHを6.0～7.5に調整できるものが好ましい。

【0080】前記エポキシ化合物としては、2官能以上のものが使用でき、例えば、ジプロモフェニルグリシジルエーテル、ジプロモノオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エポキシクレゾールノボラック樹脂のエマルジョン、変性ビスフェノールA型エポキシエマルジョン、アジピン酸ジグリシジルエステル、o-フタル酸ジグリシジルエステル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ビスフェノールSグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエーテル、グリシジルフタルイミド、プロピレンポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、フェノール(EO)、グリシジルエーテル、p-ターシャリブチルフェニルグリシジルエーテル、ラウリアルアルコール(EO)、グリシジルエーテル、炭素数12～13のアルコール混合物のグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、レソルシンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、エチレンポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリトリールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジールトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等が挙げられ、これらのエポキシ化合物の中でもグリシジルエーテル類が特に好適である。

【0081】本発明に有効なエポキシ化合物のエポキシ当量は、70～1000WPEが好ましい。前記エポキシ当量が1000WPEを超えると、耐水性を付与する

のが困難となり、好ましくない。

【0082】前記ブロックダイソシアネートとは、イソシアネートの末端イソシアネート基をブロック剤でマスクした化合物をいう。前記ブロックダイソシアネートには、例えば、(a)イソシアネート化合物の末端にカルバモイル・スルホネート基($-NHCO_2SO_3^-$)からなる親水性基のブロック体が形成され、活性イソシアネート基をブロックしたもの、(b)イソプロピリデンマロネートを用いて活性イソシアネート基をブロックしたもの。このブロックダイソシアネートは、HDIイソシアヌレートとイソプロピリデンマロネートとトリエチルアミンとの反応で得られる、(c)フェノール類で活性イソシアネート基をブロックしたもの、等が挙げられる。このようなブロックダイソシアネートは、前記エチレン変性ポリビニルアルコールと混合、加熱すると、前記エチレン変性ポリビニルアルコールを架橋改質することによって前記エチレン変性ポリビニルアルコールの耐水化が図られる。

【0083】前記ビニルスルホン化合物としては、例えば、特開昭53-57257号公報、特開昭53-41221号公報、特公昭49-13563号公報、特公昭47-24259号公報等に掲載されているもの等が挙げられる。

【0084】前記アルデヒド化合物としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のモノアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド、ジアルデヒドデンプン等の多価アルデヒドなどが挙げられる。

【0085】前記メチロール化合物としては、例えば、メチロールメラミン、ジメチロール尿素などが挙げられる。

【0086】前記エチレン変性ポリビニルアルコールの場合、架橋剤には前記アルデヒド系化合物が特に好適である。

【0087】前記エチレン変性ポリビニルアルコールに対する前記架橋剤の使用量としては、前記エチレン変性ポリビニルアルコール100重量部に対し、3～50重量部が好ましい。前記使用量が3重量部未満であると、架橋改質の程度が低く、耐水性及び耐薬品性等が不十分となり、一方、50重量部を超えると液安定性が低下し、好ましくない。

【0088】なお、前記保護層には、感熱記録材料の用途、目的等に応じて、顔料、滑剤、界面活性剤、分散剤、蛍光増白剤、金属石鹸、紫外線吸収剤、紫外線吸収剤プリカーサー等のような上述の各種添加剤を添加させることができる。

【0089】前記顔料としては、公知の有機又は無機の顔料が挙げられる。具体的には、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、酸化チタン、タルク、ロウ石、カオリン、焼成カオリン、非晶質シリカ、尿素ホルマリン樹脂粉末、ポリエチレン樹脂粉末、ベンゾグ

アナミン樹脂粉末などが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0090】前記滑剤として、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスなどが好適に挙げられる。

【0091】前記界面活性剤としては、フッ素系の界面活性剤などが好適に挙げられる。

【0092】前記保護層は、保護層用の塗布液を前記感熱記録層上に塗布し、乾燥等することにより形成することができる。前記保護層用の塗布液は、前記エチレン変性ポリビニルアルコール等のバインダー、前記架橋剤及び触媒、前記顔料の分散液、前記添加剤等を適宜混合、攪拌、分散等することにより調製される。本発明においては、その際、ミキサー、ディソルバー、アトライター、サンドミル等の公知の装置を用いることができる。前記保護層用の塗布液におけるバインダーの使用量としては、前記顔料に対し、10～500重量%であり、50～400重量%が好ましい。

【0093】前記保護層用の塗布液の塗布は、例えば、パーコーター法、エアナイフコーター法、ブレードコーター法、グラビヤコーター法、スプレーコーター法、ディップコーター法、カーテンコーター法等の方法に従って行うことができる。これらの中でも、本発明においては、カーテンコーター法が好ましく、自由落下カーテン膜を形成して、前記保護層用の塗布液を、塗布する対象である、走行する支持体上の前記感熱記録層に衝突させる自由落下カーテン塗布法が特に好ましい。この自由落下カーテン塗布法によると、塗布面に泡等が生ずることなく、均一で良好な塗布面性状が得られる点で好ましい。なお、前記塗布を1回のみ行くと前記保護層は単層

— A液の調製 —

3-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン・・・ 10部
ポリビニルアルコール5%溶液(PVA-105)・・・ 50部

この組成物をサンドミルで分散し、平均粒径が1.0μmの粒子の分散液(A液)を得た。 【0099】

— B液の調製 —

ビスフェノールA・・・ 20部
ナフチルベンジルエーテル・・・ 20部
ポリビニルアルコール・・・ 200部

この組成物をサンドミルで分散し、平均粒径が1.0μmの粒子の分散液(B液)を得た。 【0100】

— C液の調製 —

軽質炭酸カルシウム・・・ 40部
ポリアクリル酸ソーダ・・・ 1部
水・・・ 60部

この組成物をサンドミルで分散し、平均粒径が2.0μmの粒子の顔料分散液(C液)を得た。上記のA液60部、B液240部、C液101部、及びステアリン酸亜鉛21%分散液25部を混合して塗布液を調製した。

【0101】上記塗布液に、化合物(1)(R₁が、C

に形成され、前記塗布を複数回行くと前記保護層は多層に形成される。

【0094】前記保護層は、前記感熱記録層と同時に塗布・形成されてもよいし、感熱記録層の塗布後に、一旦、感熱記録層を乾燥させ、その上に更に塗布してもよい。

【0095】前記保護層用の塗布液の塗布量としては、0.2～5g/m²が好ましく、0.5～2g/m²がより好ましい。また、保護層の膜厚としては、0.2～5μmが好ましく、0.5～2μmが特に好ましい。前記保護層の乾燥塗布量としては、0.5～5g/m²が好ましく、0.8～2g/m²がより好ましい。前記乾燥塗布量が大きいと著しく熱感度を低下してしまうし、あまり低い乾燥塗布量だと耐水性が維持できない。前記保護層用の塗布液を塗布後に、必要に応じてカレンダー処理を施してもよい。

【0096】以上のように得られた本発明の感熱記録材料は、前記一般式(1)で表される化合物及び前記一般式(2)で表される化合物を含有する感熱記録層及び/又は保護層の塗布面性状に優れるので、サーマルヘッドとのスティッキング及び被りが少なく、画質が良好である上、耐薬品性等にも優れる。

【0097】

【実施例】以下に、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下に現れる「部」、「%」は特に断わらない限り、それぞれ「重量部」、「重量%」を示す。

【0098】〔実施例1〕

(感熱記録層の形成)

、20モル%、C₁₀:5モル%、C₁₁:75モル%、M;Na)と化合物(2)(R₁がC₁₁であり、付加モル数nが4、R₂:OH、M:Na)との重量比が70/30の組成物を2重量部添加して感熱記録層用の塗布液を調製した。

【0102】得られた感熱記録層用の塗布液を、顔料、バインダーを主体とした下塗り層を設けた 50 g/m^2 アンダーコート厚紙にその塗布量が 5 g/m^2 になるよ

ー保護層1用の塗布液の調製ー

ポリビニルアルコール (PVA105: クラレ製) 10%水溶液 200部
水酸化アルミニウム 20部
ステアリン酸亜鉛 21%分散液 19部
水 65部

上記組成の保護層1用の塗布液を上記感熱記録層上にその塗布量が 3 g/m^2 となるようにエアナイフコートで塗布し、乾燥することにより、実施例1の感熱記録材料を得た。

【0104】〔実施例2〕実施例1の感熱記録層用の塗布液に、実施例1で添加した化合物(1)と(2)をとを90/10の組成物として添加した以外は実施例1と同様にして実施例2の感熱記録材料を得た。

【0105】〔実施例3〕実施例1の感熱記録層用の塗布液に、実施例1で添加した化合物(1)と(2)をとを50/50の組成物として添加した以外は実施例1と同様にして実施例3の感熱記録材料を得た。

【0106】〔実施例4〕実施例1の感熱記録層液に化合物(1) (R_1 が、 C_1 : 20モル%, C_{10} : 5モル%, C_{11} : 75モル%, $M:Na$) と化合物(2) (R_1 が C_{11} であり、付加モル数 n が4, R_2 : OH , $M:Na$) との重量比が70/30の組成物を8重量部添加して感熱記録層用の塗布液を得た以外は実施例1と同様にして実施例4の感熱記録材料を得た。

【0107】〔実施例5〕実施例1の保護層1用の塗布液に化合物(1) (R_1 が、 C_1 : 20モル%, C_{10} : 5モル%, C_{11} : 75モル%, $M:Na$) と化合物(2) (R_1 が C_{11} であり、付加モル数 n が4, R_2 : OH , $M:Na$) との重量比が70/30の組成物を2重量部添加して保護層用の塗布液を得た。この保護層用の塗布液を実施例1の感熱記録層上に 3 g/m^2 となるようにエアナイフコートで塗布し、乾燥し、実施例5の感熱記録材料を得た。

【0108】〔実施例6〕実施例1の保護層1用の塗布液に化合物(1) (R_1 が、 C_1 : 10モル%, C_{10} : 5モル%, C_{11} : 85モル%, $M:Na$) と化合物(2) (R_1 が C_{11} であり、付加モル数 n が4, R_2 : OH , $M:Na$) の重量比が70/30の組成物を2重量部添加して保護層用の塗布液を得た。この保護層用の塗布液を実施例1の感熱記録層上に 3 g/m^2 となるようにエアナイフコートで塗布し、乾燥し、実施例6の感熱記録材料を得た。

ー保護層2用の塗布液の調製ー

エチレン変成PVA10%水溶液 200部
(エチレン変成率10モル% 鹸化度90% 重合度1000)
水酸化アルミニウム 20部
ステアリン酸亜鉛 21%分散液 19部

うにエアナイフコートで塗布し、乾燥することにより、感熱記録層を形成した。

【0103】(感熱記録材料の形成)

【0109】〔実施例7〕実施例1の保護層1用の塗布液に化合物(1) (R_1 が、 C_1 : 30モル%, C_{10} : 10モル%, C_{11} : 60モル%, $M:Na$) と化合物(2) (R_1 が C_{11} であり、付加モル数 n が4, R_2 : OH , $M:Na$) との重量比が70/30の組成物を2重量部添加して保護層用の塗布液を得た。この保護層用の塗布液を実施例1の感熱記録層上に 3 g/m^2 となるようにエアナイフコートで塗布し、乾燥し、実施例7の感熱記録材料を得た。

【0110】〔実施例8〕実施例1の保護層1用の塗布液に化合物(1) (R_1 が、 C_1 : 20モル%, C_{10} : 5モル%, C_{11} : 75モル%, $M:Na$) と化合物(2) (R_1 が C_{11} であり、付加モル数 n が4, R_2 : OH , $M:Na$) との重量比が50/50の組成物を2重量部添加して保護層用の塗布液を得た。この保護層用の塗布液を実施例1の感熱記録層上に 3 g/m^2 となるようにエアナイフコートで塗布し、乾燥し、実施例8の感熱記録材料を得た。

【0111】〔実施例9〕実施例1の保護層1用の塗布液に、化合物(1) (R_1 が、 C_1 : 20モル%, C_{10} : 5モル%, C_{11} : 75モル%, $M:Na$) と化合物(2) (R_1 が C_{11} であり、付加モル数 n が4, R_2 : OH , $M:Na$) との重量比が90/10の組成物を2重量部添加して保護層用の塗布液を得た。この保護層用の塗布液を実施例1の感熱記録層上に 3 g/m^2 となるようにエアナイフコートで塗布し、乾燥し、実施例9の感熱記録材料を得た。

【0112】〔実施例10〕実施例1の保護層1用の塗布液に化合物(1) (R_1 が、 C_1 : 20モル%, C_{10} : 5モル%, C_{11} : 75モル%, $M:Na$) と化合物(2) (R_1 が C_{11} であり、付加モル数 n が4, R_2 : OH , $M:Na$) との重量比が70/30の組成物を6重量部添加して保護層用の塗布液を得た。この保護層用の塗布液を実施例1の感熱記録層上に 3 g/m^2 となるようにエアナイフコートで塗布し、乾燥し、実施例10の感熱記録材料を得た。

【0113】〔実施例11〕

水・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 65部

実施例 5 の保護層液 1 に代わり上記保護層 2 用の塗布液を用いた以外は実施例 5 と同様にして実施例 11 の感熱記録材料を得た。

【0114】〔実施例 12〕実施例 5 の感熱記録層用の塗布液を、顔料、バインダーを主体とした下塗り層を設けた 50 g/m² アンダーコート原紙にその塗布量が 5 g/m² になるように自由落下カーテン塗布で塗布し、乾燥し、感熱記録層を得た。更に実施例 5 の保護層用の塗布液を上記の感熱記録層上に 3 g/m² となるように自由落下型カーテン塗布で塗布し、乾燥し、実施例 12

－保護層 3 用の塗布液の調製－

ポリビニルアルコール (PVA105:クラレ製) 10%水溶液・・・・・・・・ 200部
水酸化アルミニウム・・・・・・・・・・・・・・・・ 20部
ステアリン酸亜鉛 21%分散液・・・・・・・・ 19部
水・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 65部

得られた保護層 3 用の塗布液を比較例 1 の感熱記録層上にその塗布量が 3 g/m² となるようにエアナイフコートで塗布し、乾燥し、比較例 1 の感熱記録材料を得た。

【0117】〔比較例 2〕実施例 1 の感熱記録層用の塗布液に実施例 1 で添加した化合物 (1) と化合物 (2) とを 100/0 の組成物として添加した以外は実施例 1

－保護層 4 用の塗布液の調製－

ポリビニルアルコール (PVA105:クラレ製) 10%水溶液・・・・・・・・ 200部
水酸化アルミニウム・・・・・・・・・・・・・・・・ 20部
β-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩・・・・ 1部
ステアリン酸亜鉛 21%分散液・・・・・・・・ 19部
水・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 65部

得られた保護層 4 用の塗布液を、比較例 1 の感熱記録層上にその塗布量が 3 g/m² となるようにエアナイフコートで塗布し、乾燥し、比較例 4 の感熱記録材料を得た。

【0120】〔実施例-13〕

(最外保護層用の塗布液の調製) 5.0 重量%エチレン変性ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製、商品名: RS-106、エチレン変性率: 10 モル%、ポリビニルアルコール酸化度: 98.8 モル%、重合度: 590) 水溶液 61 部に、20.5 重量%ステアリン酸亜鉛分散液 (中京油脂社製、商品名: ハイドリン F115) を 2.0 部添加し、化合物 (1) (R₁ が C₁₀: 20 モル% C₁₂: 5 モル% C₁₈: 75 モル% M: Na) と化合物 (2) (R₁ が C₁₂ であり、付加モル数 n が 4, R₂: OH, M: Na) の重量比が 70/30 の組成物の 2 重量%水溶液 8.4 部、フッ素系離型剤 (ダイキン社製: ME-313) 8.0 部、及び小麦粉澱粉 (籠島澱粉社製: KF-4) 0.5 部を添加し、均一に攪拌した。得られた液を「母液」と呼ぶことにする。

【0121】別途、イオン交換した 20 重量%カオグロス (白石工業社製) 水溶液 12.5 部、ボイズ 532A (花王 (株) 製) 0.06 部、ハイドリン Z-7 (中京

の感熱記録材料を得た。

【0115】〔比較例 1〕

(感熱記録層の形成) 実施例 1 の A 液 60 部、B 液 240 部、C 液 101 部、及びステアリン酸亜鉛 21%分散液 25 部を混合して感熱記録層用の塗布液を得た。得られた感熱記録層用塗布液を、顔料、バインダーを主体とした下塗り層を設けた 50 g/m² アンダーコート原紙にその塗布量が 5 g/m² になるようにエアナイフコートで塗布し、乾燥し、感熱記録層を得た。

【0116】〔感熱記録材料の形成〕

同様にして比較例 2 の感熱記録材料を得た。

【0118】〔比較例 3〕実施例 1 の感熱記録層用の塗布液に実施例 1 で添加した化合物 (1) と化合物 (2) とを 30/70 の組成物として添加した以外は実施例 1 と同様にして比較例 3 の感熱記録材料を得た。

【0119】〔比較例 4〕

油脂社製) 1.87 部、10 重量%ポリビニルアルコール (クラレ社製、商品名: PVA105) 1.25 部、及び 2 重量%ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液 0.39 部を混合し、ダイノミルにて微分散を行なった。得られた液を「顔料液」と呼ぶことにする。

【0122】前記母液 80 部に前記顔料液 4.4 部加え、30 分以上攪拌して最外保護層用の塗布液を調製した。

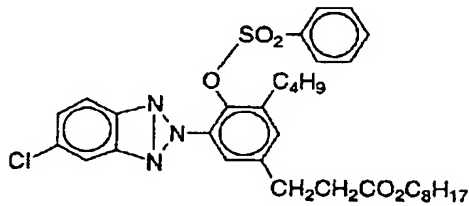
【0123】(光透過率調整層用の塗布液の調製) 下記化 6 に示す化合物 1.5 部、還元剤として下記化 7 に示す化合物 0.5 部、酢酸エチル 6.0 部、及び燐酸トリクレジル 0.8 部を混合し、十分に溶解した。この溶液に、カプセル壁剤としてキシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパン (75%酢酸エチル溶液: 武田薬品 (株) 製、商品名: タケネート D110N) 3.0 部を添加し、均一になるように攪拌した。8 重量%のカルボキシ変性ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製、商品名: KL-318) 水溶液 29.7 部を用意し、先の溶液に添加し、ホモジナイザーにて乳化分散を行った。得られた乳化液を、40 部のイオン交換水に添加し 40℃で 3 時間攪拌し、カプセル化反応を行わせた。この後、7.0 部のイオン交換樹脂 (オルガノ社製、商品

25

名：アンバーライトMB-03)を添加し、さらに1時間攪拌を行い、光透過率調整層用の塗布液を調整した。カプセルの平均粒径は0.35 μmであった。

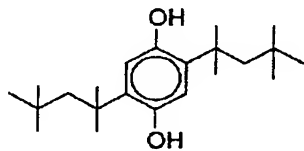
【0124】

【化6】



【0125】

【化7】



【0126】(感熱記録層A用の塗布液の調製)

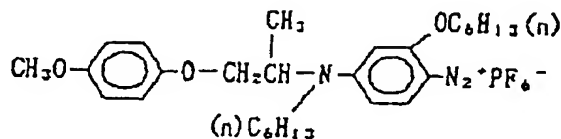
-ジアゾニウム塩化合物カプセル液の調製-

ジアゾニウム塩化合物として365 nmに分解の最大吸

a-1

20 【0128】

【化9】



【0129】別途、10%重量ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液2.0部を加えた6重量%ゼラチン(ニッピゼラチン工業社製、商品名：MGP-9066)水溶液6.4部を用意し、先のジアゾニウム塩化合物溶液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。得られた乳化液に水2.0部を加え均一化した後、攪拌しながら40℃に昇温し、3時間カプセル化反応を行わせた。この後35℃に液温を下げ、イオン交換樹脂(オルガノ社製、アンバーライトIRA68)6.5部、及びイオン交換樹脂(オルガノ社製、アンバーライトIRC50)1.3部を加え、更に一時間攪拌する。

【0130】この後、イオン交換樹脂をろ過してジアゾニウム塩化合物カプセル液を調製した。得られたカプセル

【0131】-カプラー乳化分散液の調製-

カプラーとして下記化10に示す化合物(b-1)3.0部、トリフェニルグアニジン4.0部、1,1-(p

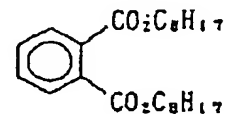
26

収波長をもつ、下記化9に示す化合物(a-1)2.8部、硫酸ジブチル2.8部、及び2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(チバ・ガイギー社、商品名：イルガキュア651)0.56部を、酢酸エチル19.0部に溶解した。さらに高沸点溶媒であるイソプロピルピフェニル5.9部及びリン酸トリクレジル2.5部を、先の液に添加し、加熱して均一に混合した。この溶液に、カプセル壁剤として、下記化8に示すキシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパン付加物(75%酢酸エチル溶液、武田薬品社製、商品名：タケネートD110N)7.6部を更に添加し、均一に攪拌した。

【0127】

【化8】

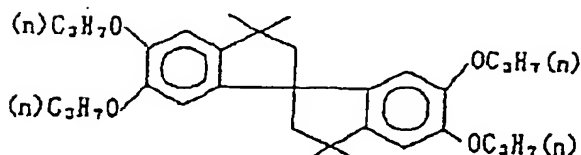
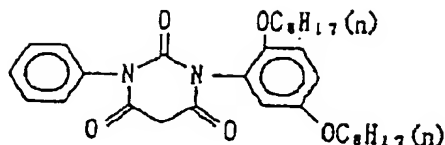
A-1



-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサンを4.0部、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノールを8.0部、2-エチルヘキシル-4-ヒドロキシベンゾエートを8.0部、酸化防止剤として下記化10に示す化合物(b-2)2.0部、及び1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン2.0部を、酢酸エチル10.5部に溶解した。これを更に高沸点溶媒であるリン酸トリクレジル0.48部、マレイン酸ジエチル0.24部、及びバイオニンA41C(竹本油脂社製)1.27部に添加し、加熱し均一に混合した。この液を別途、8重量%ゼラチン(#750ゼラチン：新田ゼラチン社の商品名)水溶液9.3部に加えてホモジナイザーにて乳化分散した。この乳化液より残存する酢酸エチルを蒸発させてカプラー乳化分散液を調製した。

【0132】

【化10】



【0133】—感熱記録層A用の塗布液の調製—

上記のジアゾニウム塩化合物カプセル液、上記のカプラー乳化分散液、さらにスチレン—ブタジエンゴム（SBR、住友ノーガタック社製商品名：SN307）をそれぞれ、ジアゾニウム塩化合物／カプラーの比率が1／2となるように、またジアゾニウム塩化合物／スチレン—ブタジエンゴムの比率が1／6．4となるように混合し、感熱記録層A用の塗布液を調製した。

【0134】（感熱記録層B用の塗布液の調製）

—電子供与性染料前駆体カプセル液の調製—

電子供与性染料前駆体として3—（o—メチル—p—ジエチルアミノフェニル）—3—（1—エチル—2—メチルインドール—3—イル）—4—アザフタリド0．39部、2—ヒドロキシ—4—メトキシベンゾフェノン0．19部、2，5—tert—オクチルヒドロキノン0．29部、及び前記化10に示す化合物（b—2）0．27部を、酢酸エチル0．93部に溶解し、さらに高沸点溶媒であるフェネチルクメンを0．54部添加し、加熱して均一に混合した。この溶液に、カプセル壁剤として、キシリレンジイソシアネート／トリメチロールプロパン付加物（75重量％酢酸エチル溶液、武田薬品社製、商品名：タケネートD110N）1．0部を更に添加し、均一に攪拌した。

【0135】別途、10％ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液0．07部を添加した6重量％ゼラチン（ニッピゼラチン工業社製、商品名：MGP—9066）水溶液36．4部を用意し、先の電子供与性染料前駆体溶液を添加し、ホモジナイザーを用いて乳化分散した。得られた乳化分散液を「一次乳化分散液」と呼ぶことにする。

【0136】別途、3—（o—メチル—p—ジエチルアミノフェニル）—3—（1—エチル—2—メチルインドール—3—イル）—4—アザフタリド6．0部、及び2—ヒドロキシ—4—メトキシベンゾフェノン3．0部、2，5—tert—オクチルヒドロキノン4．4部を、酢酸エチル14．4部に溶解し、さらに高沸点溶媒であるフェネチルクメンを8．4部添加し均一に攪拌した溶液に、先に用いたカプセル壁剤としてキシリレンジ

イソシアネート／トリメチロールプロパン（75％酢酸エチル溶液：武田薬品（株）製、商品名：タケネートD110N）7．8部、及びメチレンジイソシアネート

（日本ポリウレタン社製、商品名：ミリオネートMR200）5．9部を、添加し均一に攪拌した。得られた溶液と、10％ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液1．2部とを、前記「一次乳化分散液」に添加しホモジナイザーにて乳化分散した。得られる液を「二次乳化分散液」と呼ぶことにする。この二次乳化分散液に水60．0部、及びジエチレントリアミン0．4部を加え均一化した後、攪拌しながら65℃に昇温し、3．5時間カプセル化反応を行わせ、電子供与性染料前駆体カプセル液を調製した。得られたカプセルの平均粒径は1．9μmであった。

【0137】—電子受容性化合物分散液の調製—

電子受容性化合物としてビスフェノールP30部を、ゼラチン（ニッピゼラチン工業社製、商品名：MGP—9066）2．0重量％水溶液82．5部中に添加し、2重量％2—エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム水溶液7．5部を加えてボールミルにて24時間分散して、分散液を作製した。この分散液に、15重量％ゼラチン（ゼラチン新田ゼラチン社製、商品名：＃750）水溶液36．0部を加え、均一に攪拌して電子受容性化合物分散液を調製した。分散液中の電子受容性化合物の平均粒径は0．5μmであった。

【0138】—感熱記録層B用の塗布液の調製—

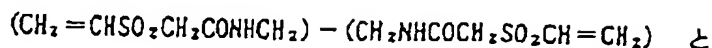
次に、上記電子供与性染料前駆体カプセル液、上記電子受容性化合物分散液、15重量％ゼラチン（ゼラチン新田ゼラチン社製、商品名：＃750）水溶液、スチルベン系蛍光増白剤（住友化学社製、商品名：Whitex—BB）をそれぞれ、電子供与性染料前駆体／電子受容性化合物の比率が1／14、電子供与性染料前駆体／＃750ゼラチン＝1．1／1、電子供与性染料前駆体／蛍光増白剤＝5．3／1となるように混合し、感熱記録層B用の塗布液を調製した。

【0139】（中間層1用の塗布液の調製）14重量％ゼラチン（新田ゼラチン社製、商品名：＃750ゼラチン）水溶液に、4重量％ほう酸水溶液8．2部、（4—

29

ノニルフェノキシトリオキシエチレン) プチルスルホン酸ナトリウムの2重量%水溶液1. 2部、下記化11に示す化合物(d-1)の2重量%水溶液7. 5部を添加

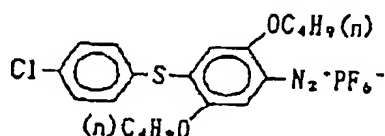
d-1



$\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_x$ の 3 : 1 重量部比

【0141】(感熱記録層C用の塗布液の調製)
—ジアゾニウム塩化合物カプセル液の調製—
ジアゾニウム塩化合物として420nmに分解の最大吸収波長をもつ下記化12に示す化合物(e-1)3. 5部、下記化12に示す化合物(e-2)0. 9部を、酢酸エチル16. 4部に溶解し、さらに高沸点溶媒であるイソプロピルピフェニル9. 8部を添加し、加熱して均一に混合した。この溶液に、カプセル壁剤として、キシ

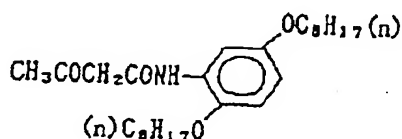
e-1



【0143】別途、界面活性剤(日本精化社製、商品名: Scraph AG-8)0. 36部を添加した6重量%ゼラチン水溶液77部を用意し、先のジアゾニウム塩化合物溶液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。得られた乳化液に水20部を加え、均一化した後、40℃にて攪拌しながら、3時間カプセル化反応を行わせた。この後、35℃に液温を下げ、イオン交換樹脂(オルガノ社製、アンバーライトIRA68)6. 5部とイオン交換樹脂(オルガノ社製、アンバーライトIRC50)13部とを加え、更に一時間攪拌する。この後イオン交換樹脂をろ過した後、カプセル液10部に対して0. 4部の1重量%のハイドロキノン水溶液を添加して攪拌する。このようにしてジアゾニウム塩化合物カプセル液を調製した。得られたカプセルの平均粒径は0. 91μmであった。

【0144】—カプラー分散液の調製—

f-1



【0146】—感熱記録層C用の塗布液の調製—
上記のジアゾニウム塩化合物カプセル液、上記のカプラー分散液、スチレン-ブタジエンゴム(SBR、住

30

し、均一に攪拌して中間層1用の塗布液を調製した。

【0140】

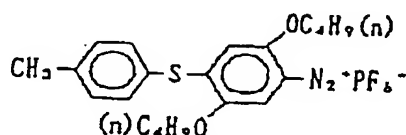
【化11】

10 リレンジイソシアナート/トリメチロールプロパン付加物(75重量%酢酸エチル溶液、武田薬品社製、商品名: タケネートD110N)4. 5部、キシレンジイソシアナート/ビスフェノールA付加物の30重量%酢酸エチル溶液4. 2部をさらに添加し、均一に攪拌した。

【0142】

【化12】

e-2

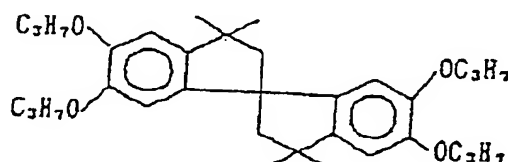


カプラーとして下記化13に示す化合物(f-1)2. 4部、トリフェニルグアニジン2. 5部、1, 1-(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサンを2. 5部、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノールを3. 6部、2-エチルヘキシル-4-ヒドロキシベンゾエート3. 2部、下記化13に示す化合物(f-2)0. 8部に、酢酸エチル8. 0部に溶解し、パイオニンA41C(竹本油脂社製)1. 0部を添加した後、加熱し均一に混合した。別途、ゼラチン(新田ゼラチン社製、商品名: #750ゼラチン)10重量%水溶液75. 0部中に加えてホモジナイザーにて乳化分散した。この乳化液より残存する酢酸エチルを蒸発させ、カプラー分散液を調製した。

【0145】

【化13】

f-2

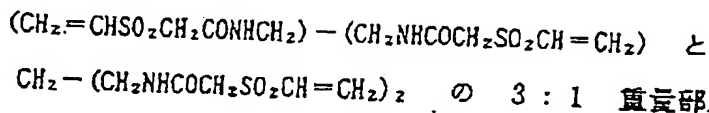


友ノーガタック社製、商品名: SN307)をジアゾニウム塩化合物、カプラーの比率が1/3. 2となるように、またスチレン-ブタジエンゴムの重量が塗布液のゼ

ラチン重量と等しくなるように混合し、目的の塗布液を調製した。

【0147】(中間層2用の塗布液の調整) 13%ゼラチン水溶液57部に(4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン)ブチルスルホン酸ナトリウムの2重量%水溶液0.4部、下記化14に示す化合物(g-1)2重量

g-1



【0149】-塗布-

上質紙上にポリエチレンをラミネートした印画紙用支持体上に、メイヤーバーを用いて、感熱記録層B用の塗布液、中間層1用の塗布液、感熱記録層A用の塗布液、中間層2用の塗布液、感熱記録層C用の塗布液、光透過率調整層用の塗布液、最外保護層用の塗布液の順に塗布し、乾燥することにより多色の感熱記録材料を得た。固形分としての塗布量は1m²当たり各々8.0g、3.0g、6.0g、3.0g、5.0g、3.0g、1.0gであった。

【0150】〔実施例14〕実施例13において、最外保護層用の塗布液の調製の際に用いた、化合物(1)

(R₁がC₈:20モル% C₁₀:5モル% C₁₂:75モル% M:Na)と化合物(2)(R₁がC₁₂であり付加モル数nが4, R₂:OH, M:Na)の重量比が70/30の組成物の2重量%水溶液の代わりに、化合物(1)(R₁がC₈:10モル% C₁₀:5モル%

C₁₂:85モル% M:Na)と化合物(2)(R₁がC₁₂であり、付加モル数nが4, R₂:OH, M:Na)との重量比が70/30の組成物を用いた外は、実施例13と同様にして行った。

【0151】〔実施例15〕実施例13において、最外保護層用の塗布液の調製の際に用いた、化合物(1)

(R₁がC₈:20モル% C₁₀:5モル% C₁₂:75モル% M:Na)と化合物(2)(R₁がC₁₂であり付加モル数nが4, R₂:OH, M:Na)の重量比が70/30の組成物の2重量%水溶液の代わりに、化合物(1)(R₁がC₈:30モル% C₁₀:10モル% C₁₂:60モル% M:Na)と化合物(2)(R₁がC₁₂であり、付加モル数nが4, R₂:OH, M:Na)との重量比が70/30の組成物を用いた外は、実施例13と同様にして行った。

【0152】〔比較例5〕実施例13において、最外保護層用の塗布液の調製の際に用いた化合物(1)及び(2)を用いなかった外は、実施例13と同様にして行った。

【0153】-熱記録-

京セラ製サーマルヘッドKST型を用い、(1)単位面

%水溶液8.3部、PVP-k15(五協産業社製、商品名:GAF)2.4部を添加し、均一に攪拌して目的とする塗布液を調整した。

【0148】

【化14】

積当たりの記録エネルギーが35mJ/mm²となるようにサーマルヘッドに対する印加電力、パルス幅を決め、実施例13~15の各感熱記録材料を印字して、イエローの画像を記録した。(2)その記録材料を発光中心波長420nm、出力40Wの紫外線ランプ下に10秒照射し、(3)再度単位面積当たりの記録エネルギーが66mJ/mm²となるようにサーマルヘッドに対する印加電力、パルス幅を決め、印字して、マゼンタの画像を記録した。さらに(4)発光中心波長365nm、出力40Wの紫外線ランプ下に15秒照射し、(5)再度単位面積あたりの記録エネルギーが90mJ/mm²となるようにサーマルヘッドに対する印加電力、パルス幅を決め、印字してシアンの画像を記録した。

【0154】この結果、イエロー、マゼンタ、シアンの各発色画像の他に、イエローとマゼンタとの記録が重複した記録部分は赤色に、マゼンタとシアンとが重複した部分は青色に、イエローとシアンとが重複した部分は緑色に、及び、イエローとマゼンタとシアンとの記録が重複した画像部分は黒色に発色した。未記録部は、灰白色であった。

【0155】〔試験方法及び評価方法〕実施例1~12及び比較例1~4で得た感熱記録材料について、感度、画質、スティッキング、耐薬品性を以下のようにして評価し、その評価結果を表1に示した。また、実施例13~15及び比較例5で得た感熱記録材料について、画質、スティッキング、耐薬品性を以下のようにして評価し、その評価結果を表1に示した。

【0156】＜感度＞京セラ(株)製サーマルヘッド(KLT-216-8MPD1)及びヘッド直前に100kg/cm²の圧力を有する感熱印字装置にてヘッド電圧24V、パルス周期10mgの条件で圧力ロールを使用しながらパルス幅1.2msecで印字し、その印字濃度をマクベス反射濃度計RD-918で測定した。

【0157】＜画質＞上記の印字サンプルの画質について、以下の基準にて目視評価した。

◎・・・極めて優れている状態

○・・・優れている状態

△・・・劣っている状態

×・・・極めて劣っている状態

【0158】＜スティッキング＞ゼロックスーTC7005で印字し、白飛び及び印字音について、以下の基準にて評価した。

◎・・・白飛びの発生がなく、接着音もなく、極めて良好な状態

○・・・白飛びの発生がなく、接着音少ない状態

△・・・白飛びが若干発生し、接着音もあるが実用上は問題のない状態

×・・・極めて白飛びが多く、接着音も大きい状態

【0159】＜耐薬品性＞蛍光ペン（ゼブラ蛍光ペン2ーピンク）で筆記し、感熱記録材料面の被りについて、以下の基準にて目視評価した。

○・・・被りが見られない状態

△・・・若干の被りが見られる状態

×・・・被りが明らかにみられる状態

【0160】

【表1】

	感 度	画 質	スティッキング	耐薬品性
実施例1	1.33	○	○	○
実施例2	1.34	○	○	○
実施例3	1.33	○	○～△	○
実施例4	1.33	○	○	○
実施例5	1.35	◎	◎	○
実施例6	1.34	○	◎	○
実施例7	1.34	○	○	○
実施例8	1.35	○	○	○
実施例9	1.33	○	◎	○
実施例10	1.35	◎	◎	○
実施例11	1.35	○	◎	◎
実施例12	1.38	◎	◎	○
実施例13	—	◎	○	○
実施例14	—	◎	○	○
実施例15	—	◎	○	○
比較例1	1.27	×	×	△
比較例2	1.28	△	△	○
比較例3	1.30	○	△	○
比較例4	1.29	△	△	○
比較例5	—	×	×	×

【0161】表1から、前記一般式（1）で表される化合物及び前記一般式（2）で表される化合物を含有する本発明の感熱記録材料は、これらを用いない比較例の感熱記録材料に比べて、感度、画質、スティッキング性、耐薬品性等に優れることが明らかである。

【0162】

【発明の効果】本発明によると、前記従来における諸問題を解決することができる。また、本発明によると、塗布面が均一であり、耐薬品性等に優れ、サーマルヘッドとのスティッキング及び被りが少なく、画質が良好な感熱記録材料を提供することができる。